



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

8783/H118 US  
#  
#4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 6月13日

出願番号

Application Number:

特願2000-177377

出願人

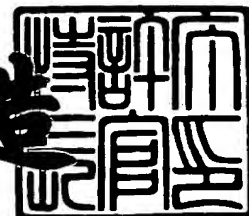
Applicant(s):

戸田工業株式会社

2001年 6月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3056751

【書類名】 特許願  
【整理番号】 F1018  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】

【住所又は居所】 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社  
小野田工場内

【氏名】 沖中 健二

【発明者】

【住所又は居所】 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社  
小野田工場内

【氏名】 上神 雅之

【特許出願人】

【識別番号】 000166443

【氏名又は名称】 戸田工業株式会社

【代表者】 戸田 俊行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001029

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紡錘状ゲータイト粒子粉末、紡錘状ヘマタイト粒子粉末及び鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末、並びにそれらの製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均長軸径が $0.05 \sim 0.18 \mu\text{m}$ 、軸比が6を超えて10未満、サイズ分布（標準偏差／平均長軸径）が0.20以下であって、全Feに対して0.5以上6原子%未満のCo、全Feに対して10を超えて20原子%未満のAlを含有し、且つ、Al／Co比が2を超えて4以下であることを特徴とする紡錘状ゲータイト粒子粉末。

【請求項2】 平均長軸径が $0.05 \sim 0.17 \mu\text{m}$ 、軸比が6を超えて10未満、サイズ分布（標準偏差／平均長軸径）が0.22以下、結晶子サイズ $D_{110}$ が $100 \sim 140 \text{ \AA}$ であって、全Feに対して0.5以上6原子%未満のCo、全Feに対して10を超えて20原子%未満のAl、全Feに対して1.5～5原子%の希土類元素を含有し、且つ、Al／Co比が2を超えて4以下であることを特徴とする紡錘状ヘマタイト粒子粉末。

【請求項3】 平均長軸径が $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、軸比が5～9、サイズ分布（標準偏差／平均長軸径）が0.30以下、結晶子サイズ $D_{110}$ が $130 \sim 160 \text{ \AA}$ であって、全Feに対して0.5以上6原子%未満のCo、全Feに対して10を超えて20原子%未満のAl、全Feに対して希土類元素換算で1.5～5原子%の希土類元素を含有し、且つ、Al／Co比が2を超えて4以下であり、保磁力が $111.4 \sim 143.2 \text{ kA/m}$ （ $1400 \sim 1800 \text{ Oe}$ ）、 $\Delta\sigma_s$ が10%以下、発火温度が $130^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末。

【請求項4】 炭酸アルカリ水溶液と水酸化アルカリ水溶液との混合アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを反応させて得られる第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液を非酸化性雰囲気下において熟成させた後に、該水懸濁液中に酸素含有ガスを通気して酸化反応によって紡錘状ゲータイト種晶粒子を生成させ、次いで該種晶粒子と第一鉄含有沈殿物とを含む水懸濁液中に酸素含有ガスを通気して酸化反応によって該種晶粒子の粒子表面上にゲータイト層を成長させて紡錘状ゲータイ

ト粒子を生成させるにあたり、前記種晶粒子の生成時において、酸化反応開始前の熟成中の第一鉄含有沈澱物を含む水懸濁液に、全熟成期間の1/2以内の時期に全Feに対しCo換算で0.5以上6原子%未満のCo化合物を添加して酸化反応を全Fe<sup>2+</sup>の40～50%の範囲で行い、次いで、全Feに対しAl換算で10を超えて20原子%未満のAl化合物を添加することを特徴とする請求項1記載の紡錘状ゲータイト粒子粉末の製造法。

【請求項5】 請求項1記載の紡錘状ゲータイト粒子粉末に希土類元素換算で全Feに対して1.5～5原子%の希土類元素の化合物からなる焼結防止剤で処理した後、非還元性雰囲気中、650～800℃で加熱処理を行うことを特徴とする請求項2記載の紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造法。

【請求項6】 請求項2記載の紡錘状ヘマタイト粒子粉末を還元性雰囲気中、400～700℃で加熱還元することを特徴とする請求項3記載の鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、微粒子、殊に平均長軸径が0.05～0.15μmであるにもかかわらず、適度な保磁力を有すると共に、分散性及び酸化安定性が良好であって、しかも優れた保磁力分布を有する鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、民生用DAT（デジタルオーディオテープ）、8mmビデオテープ、Hi-8テープ、業務用VTRテープ、コンピューターテープあるいはディスクなどのオーディオ、ビデオ、コンピューター用の磁気記録再生用機器の長時間記録化、小型軽量化が激化しており、特に、昨今におけるVTR（ビデオ・テープ・レコーダー）の普及は目覚しく、長時間記録化並びに小型軽量化、更に記録方式をアナログ方式からデジタル方式化への移行を目指したVTRの開発が盛んに行われているが、これに伴い、一方においては、磁気記録媒体の高画像画質、高出

力特性、殊に周波数特性の向上が要求されており、この要求に応じる為には、磁気記録媒体に起因するノイズの低下、残留磁束密度  $B_r$  の向上、高保磁力化並びに、分散性、充填性、テープ表面の平滑性の向上が必要であり、益々  $S/N$  比の向上が要求されてきている。

## 【0003】

磁気記録媒体のこれらの諸特性は磁気記録媒体に使用される磁性粒子粉末と密接な関係を有するものであるが、近年においては、従来の酸化鉄磁性粒子粉末に比較して高い保磁力と大きな飽和磁化を有する鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末が注目され、DAT、8mmビデオテープ、Hi-8テープ、業務用VTRテープ、コンピューターテープあるいはディスクなどの磁気記録媒体に使用され実用化されている。特にDAT、8mm、Hi-8テープなどに従来から使用されている金属磁性粒子粉末については、更なる出力向上及び耐候性の向上が要求されている。しかしながら、これらは既存のフォーマットであり経済性も同時に満足する必要があり、各種添加金属を極力低減しながら上記要求特性を満足することが強く望まれている。

## 【0004】

磁気記録媒体の諸特性について詳述すれば次の通りである。

## 【0005】

ビデオ用磁気記録媒体として高画像画質を得る為には、 $S/N$ 比、ビデオ周波数特性の向上が要求される。その為には、磁気記録媒体の表面平滑性を改良することが重要となり、磁性粒子粉末の塗料中での分散性、塗膜中での配向性及び充填性を向上させることが必要となる。また、ビデオ周波数特性の向上を図る為には、磁気記録媒体の保磁力が高く、且つ、残留磁束密度が大きいことが必要であり、加えて、磁気記録媒体の  $S.F.D.$  (Switching Field Distribution)、即ち、保磁力分布が小さいことが必要である。更に、磁気記録媒体の繰り返し走行性、スチル特性、あるいは過酷な環境下における使用での記録の信頼性を確保すること、換言すれば耐久性を向上させることも重要である。

## 【0006】

前記諸特性を満たす磁気記録媒体用の金属磁性粒子粉末としては、分散性、酸化安定性においては粒子サイズが大きい方が好ましい。一方、表面平滑性、ノイズ低減の観点からは粒子サイズが小さい方が好ましいが、粒子サイズが小さくなるほど分散が難しく、酸化安定性にも問題を生ずる。また、粒子サイズが小さくなると一般的に保磁力が上昇するため、所望の磁気特性に合わせて適切に制御する必要がある。更に、組成的には鉄との固溶体を形成し酸化安定性に寄与することが知られているコバルトも多い方が好ましいが、経済性を考えると高価なコバルトを多量に使用するのは好ましくない。そこで、コバルトなどの高価な元素の使用を極力抑え、且つ粒子サイズを小さくしても、適度な保磁力であって分散性及び酸化安定性に優れた金属磁性粒子粉末が必要である。

## 【0007】

周知の通り、金属磁性粒子粉末は出発原料であるゲータイト粒子粉末、該ゲータイト粒子粉末を加熱脱水して得られるヘマタイト粒子粉末、又は前記各粒子粉末に鉄以外の異種金属を含有させた粒子粉末を、必要により非還元性雰囲気下で加熱処理した後、還元性雰囲気下で加熱還元することにより得られる。その際、出発原料であるゲータイト粒子粉末の形状や粒度を適切に制御し、更に、加熱、還元などの熱処理時の粒子同士の融着、あるいは単一粒子の変形、形状破壊を防止し、出発原料であるゲータイト粒子の粒子形状や粒度を金属磁性粒子粉末へ保持継承させることが必要である。

## 【0008】

前記出発原料となるゲータイト粒子粉末には、形状的には水酸化アルカリをベースにして得られる針状ゲータイト粒子粉末、炭酸アルカリをベースとして得られる紡錘状ゲータイト粒子粉末の2種類が存在する。針状ゲータイト粒子粉末は一般的に軸比の大きいものが得られやすいという特徴を持つ反面、紡錘状粒子粉末に比較して粒度分布が劣り、また粒子サイズの小さいものが得られ難いという問題がある。この粒度分布については、一次粒子の均一性の指標であるので、金属磁性粒子粉末の保磁力分布や酸化安定性にも密接に関係してくる。そこで、出発原料としては粒度分布の優れた紡錘状ゲータイト粒子粉末を用いることが望ましい。

## 【0009】

以上のような背景から、民生用DAT（デジタルオーディオテープ）、8mmビデオテープ、Hi-8テープなどのオーディオ、ビデオ用等の磁気記録媒体に用いられる金属磁性粒子粉末は、更なる特性改善と経済性追求のため、コバルトなどの高価な元素の使用を極力抑え、且つ粒子サイズを小さくしても111.4～143.2kA/m（1400～1800Oe）の適度な保磁力であり、分散性及び酸化安定性が良好な金属磁性粒子粉末が求められている。

## 【0010】

金属磁性粒子粉末の諸特性向上のために、金属磁性粒子粉末の組成を特定した技術（特開平7-210856号公報、特開平8-279142号公報、特開平9-293233号公報、特開平9-295814号公報、特開平10-69629号公報、特開平10-245233号公報、特開平10-275326号公報、特開平10-334455号公報、特開平10-334457号公報、特開平11-11951号公報、特開平11-130439号公報、特開平11-251122号公報等）が知られている。

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

保磁力が111.4～143.2kA/m（1400～1800Oe）の金属磁性粒子粉末において、微粒子、殊に平均長軸径が0.05～0.15μmであるにもかかわらず、適度な保磁力を有すると共に、分散性及び酸化安定性が良好であって、しかも優れた保磁力分布を有する鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

## 【0012】

即ち、前出各公開公報には金属磁性粒子粉末の全Feに対するCo、Al及び希土類元素の各元素含有量を特定しているが、各元素の関係は示されておらず、微粒子でありながら、適度な保磁力、優れた分散性及び酸化安定性を共に満たす金属磁性粒子粉末とは言い難いものである。

## 【0013】

そこで本発明は、微粒子、殊に平均長軸径が0.05～0.15μmであるに

もかわらず、適度な保磁力を有すると共に、分散性及び酸化安定性が良好であって、しかも優れた保磁力分布を有する鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

## 【0015】

即ち、本発明は、平均長軸径が $0.05 \sim 0.18 \mu\text{m}$ 、軸比が6を超えて10未満、サイズ分布（標準偏差／平均長軸径）が0.20以下であって、全Feに対して0.5以上6原子%未満のCo、全Feに対して10を超えて20原子%未満のAlを含有し、且つ、Al／Co比が2を超えて4以下であることを特徴とする紡錘状ゲータイト粒子粉末である。

## 【0016】

また、本発明は、平均長軸径が $0.05 \sim 0.17 \mu\text{m}$ 、軸比が6を超えて10未満、サイズ分布（標準偏差／平均長軸径）が0.22以下、結晶子サイズ $D_{104}$ が $100 \sim 140 \text{\AA}$ であって、全Feに対して0.5以上6原子%未満のCo、全Feに対して10を超えて20原子%未満のAl、全Feに対して1.5～5原子%の希土類元素を含有し、且つ、Al／Co比が2を超えて4以下であることを特徴とする紡錘状ヘマタイト粒子粉末である。

## 【0017】

また、本発明は、平均長軸径が $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、軸比が5～9、サイズ分布（標準偏差／平均長軸径）が0.30以下、結晶子サイズ $D_{110}$ が $130 \sim 160 \text{\AA}$ であって、全Feに対して0.5以上6原子%未満のCo、全Feに対して10を超えて20原子%未満のAl、全Feに対して希土類元素換算で1.5～5原子%の希土類元素を含有し、且つ、Al／Co比が2を超えて4以下であり、保磁力が $1400 \sim 1800 \text{Oe}$ 、 $\Delta\sigma_s$ が10%以下、発火温度が $130^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末である。

## 【0018】



また、本発明は、炭酸アルカリ水溶液と水酸化アルカリ水溶液との混合アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを反応させて得られる第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液を非酸化性雰囲気下において熟成させた後に、該水懸濁液中に酸素含有ガスを通気して酸化反応によって紡錘状ゲータイ種晶粒子を生成させ、次いで該種晶粒子と第一鉄含有沈殿物とを含む水懸濁液中に酸素含有ガスを通気して酸化反応によって該種晶粒子の粒子表面上にゲータイ層を成長させて紡錘状ゲータイト粒子を生成させるにあたり、前記種晶粒子の生成時において、酸化反応開始前の熟成中の第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液に、全熟成期間の  $1/2$  以内の時期に全 Fe に対し Co 換算で 0.5 以上 6 原子%未満の Co 化合物を添加して酸化反応を全  $\text{Fe}^{2+}$  の 40～50% の範囲で行い、次いで、全 Fe に対し Al 換算で 10 を超えて 20 原子%未満の Al 化合物を添加することを特徴とする前記紡錘状ゲータイト粒子粉末の製造法である。

## 【0019】

また、本発明は、前記紡錘状ゲータイト粒子粉末に希土類元素換算で全 Fe に対して 1.5～5 原子%の希土類元素の化合物からなる焼結防止剤で処理した後、非還元性雰囲気中、650～800℃で加熱処理を行うことを特徴とする前記紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造法である。

## 【0020】

また、本発明は、前記紡錘状ヘマタイト粒子粉末を還元性雰囲気中、400～700℃で加熱還元することを特徴とする鉄を主成分とする前記紡錘状金属磁性粒子粉末の製造法である。

## 【0021】

先ず、本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末について述べる。

## 【0022】

本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末は、Co を全 Fe に対して 0.5 以上 6 原子%未満、好ましくは 0.5 以上 5 原子%未満含有し、Al を全 Fe に対して 10 原子%を越え 20 原子%未満、好ましくは 10.5～18 原子%含有し、且つ、Al/Co 比が 2 を超えて 4 以下、好ましくは 2.10～3.90 である。

## 【0023】

C<sub>o</sub>含有量が0.5原子%未満では、金属磁性粒子粉末にする場合、磁気特性の向上効果がなく、6原子%以上となると粒子サイズの制御が困難となり、また、経済的にも不利である。Al含有量が10原子%以下では焼結防止効果があるものの、特に粒子サイズが小さい場合には、保磁力が大きくなり過ぎるため適度な保磁力に制御することが困難となる。20原子%以上ではゲータイト以外の粒子が発生しやすく、また磁気特性、特に飽和磁化が低下する。

## 【0024】

Al/C<sub>o</sub>比が2以下では、金属磁性粒子粉末にする場合、適度な保磁力に制御することが困難となり、4を超えるときには、還元時の結晶成長が抑制され飽和磁化が低下し、酸化安定性も低下しやすい。

## 【0025】

本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末は、紡錘状を呈し、平均長軸径が0.05～0.18 $\mu$ mである。また、サイズ分布（標準偏差／平均長軸径）が0.20以下であり、軸比（平均長軸径／平均短軸径）が6を超えて10未満である。

## 【0026】

平均長軸径が0.05 $\mu$ m未満のときには、金属磁性粒子粉末にする場合、粒子径が小さくなり過ぎて超常磁性の領域に近くなるので飽和磁化、保磁力が低下し、更に塗料中での分散性が劣り、酸化安定性も劣化しやすくなる。一方、0.18 $\mu$ mを超える場合には目的の保磁力が得られ難く、粒子サイズが大きいため塗膜の表面平滑性が低下し、それに起因して出力も向上し難くなる。

## 【0027】

サイズ分布は小さければ小さい程良く、従って下限は特に限定されないが、工業的製造性の観点からは0.10程度が適当である。一方、0.20を超えるときには、金属磁性粒子粉末にする場合、酸化安定性が劣化し高密度記録化も困難となる。また軸比が6未満では目的とする保磁力が得られず、一方、10以上では保磁力が高くなり過ぎるか、あるいは、酸化安定性が劣化する。

## 【0028】

また、本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末のBET比表面積は $130 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $150 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には粒子粉末が相対的に大きく、金属磁性粒子粉末にする場合、目的とする保磁力が得られず、一方、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると必要以上に保磁力が高くなり、酸化安定性が劣化する。

## 【0029】

本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末の結晶子サイズ $D_{020}$ は $150 \sim 250 \text{ \AA}$ 、 $D_{110}$ は $80 \sim 120 \text{ \AA}$ がそれぞれ好適である。また、結晶子サイズ比 $D_{020}/D_{110}$ は $1.8 \sim 2.4$ が好適である。 $D_{020}/D_{110}$ が $1.8$ 未満の場合は加熱脱水時、もしくは加熱還元時の形状保持が不十分となり、得られる金属磁性粒子粉末の塗料における分散性が低下し、保磁力分布も劣化する傾向がある。また、 $D_{020}/D_{110}$ が $2.4$ を超える場合は、目的とする粒子サイズの金属磁性粒子粉末は得られるが、目的とする保磁力のものが得られにくい傾向がある。

## 【0030】

本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末を構成する粒子は、種晶部分と表層部分とから形成されており、該種晶部分及び該表層部分にCoが存在し、Alは当該表層部分にのみ存在する。

## 【0031】

前記種晶部分とは、添加した第一鉄塩の内、Al化合物を添加するまでに酸化されて形成されるゲータイト種晶粒子部分をいう。具体的には、 $\text{Fe}^{2+}$ の酸化率により決まるFeの重量比率の部分であって、好ましくは、ゲータイト粒子の内部中心から $40 \sim 50$ 重量%の部分である。

## 【0032】

本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末を構成する粒子の種晶粒子に対する結晶子サイズ比 $D_{020}/D_{020}$ （種晶粒子）は $1.05 \sim 1.20$ が好ましく、 $D_{110}/D_{110}$ （種晶粒子）は $1.02 \sim 1.10$ が好ましい。 $D_{020}/D_{020}$ （種晶粒子）が $1.20$ を超え、 $D_{110}/D_{110}$ （種晶粒子）が $1.10$ を超える場合は、表層部分のゲータイト層が多くなり過ぎゲータイト粒

子の形状の制御が難しくなる。また  $D_{020}/D_{020}$  (種晶粒子) が 1.05 未満、 $D_{110}/D_{110}$  (種晶粒子) が 1.02 未満の場合は、表層部分のゲータイト層が少なくなり、脱水加熱及び加熱還元の際の焼結防止効果が著しく低下する傾向がある。

## 【0033】

本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末を構成する粒子の粒子全体の全  $Co$  の存在比率を 100 とした場合、前記種晶部分に含有する  $Co$  の存在比率は全  $Co$  に対して 75～95 が好ましく、より好ましくは 80～90 である。また、表層部分に含有する  $Co$  の存在比率は全  $Co$  に対して 103～125 が好ましく、より好ましくは 106～120 である。

## 【0034】

種晶部分の  $Co$  の存在比率が 75 未満で、表層部分の  $Co$  の存在比率が 125 を超える場合には、種晶部分の  $Co$  が少ないため  $Co$  合金化を起こし難く、また、表層部分の  $Co$  含有量が過剰になる為、還元時の形状保持が難しくなるとともに磁気特性が劣化する傾向がある。また、種晶部分の  $Co$  の存在比率が 95 を超え、表層部分の  $Co$  の存在比率が 103 未満の場合には、種晶部分の  $Co$  が多く  $Co$  合金化し易い反面、表層部分の  $Co$  量に対して同時に存在する  $Al$  量が多すぎるため、表層の  $Co$  合金化がうまくいかず、金属磁性粒子粉末にする場合、全体としては磁気特性が低下する傾向がある。

## 【0035】

前記表層部分とは、成長反応において  $Al$  化合物が添加された後、前記ゲータイト種晶粒子の粒子表面上に成長したゲータイト層をいう。具体的には、粒子の最表面から  $Fe$  の 50～60 重量%の部分である。また、 $Al$  は表層部分にのみ存在する。 $Al$  が表層部分に多量に存在する場合には粒子内部の結晶成長が阻害されるため、金属磁性粒子粉末にする場合、保磁力が発現し難くなる。

## 【0036】

次に、本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末の製造法について述べる。

## 【0037】

本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末を構成する粒子は、まず、紡錘状ゲ-

タイト種晶粒子を生成させ、次いで、該種晶粒子表面にゲータイト層を成長させることによって得られる。

## 【0038】

紡錘状ゲータイト種晶粒子は、炭酸アルカリ水溶液と水酸化アルカリ水溶液との混合アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを反応させて得られる第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液を非酸化性雰囲気下において熟成させた後に、該水懸濁液中に酸素含有ガスを通気して酸化反応によって紡錘状ゲータイト種晶粒子を生成させるにあたり、酸化反応開始前の熟成中の第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液に、全熟成期間の1/2以内の時期に全Feに対しCo換算で0.5以上6原子%未満、好ましくは0.5以上5原子%未満のCo化合物を添加し、酸化反応を全Fe<sup>2+</sup>の40～50%の範囲で行うことによって得られる。

## 【0039】

Co化合物を全熟成期間の1/2を超える時期に添加した場合、目的とする粒子サイズ及び軸比のゲータイト粒子粉末が得られない。また、酸化反応が全Fe<sup>2+</sup>の40%未満及び50%を超える場合にも、目的とする粒子サイズ及び軸比のゲータイト粒子粉末が得られ難くなる。

## 【0040】

熟成は、非酸化性雰囲気下の前記懸濁液を、40～80℃の温度範囲で行うのが好適である。40℃未満の場合には、軸比が小さく十分な熟成効果が得られ難く、80℃を越える場合には、マグネタイトが混在してくることがある。熟成時間としては、通常、30～300分間である。30分未満及び300分を超える場合には目的とする軸比のものが得られ難い。非酸化性雰囲気とするには、前記懸濁液の反応容器内に不活性ガス（窒素ガスなど）又は還元性ガス（水素ガスなど）を通気すればよい。

## 【0041】

紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応において、第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等を使用することができる。これらは単独又は必要に応じ2種以上混合して用いられる。

## 【0042】

紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応において使用される混合アルカリ水溶液は、炭酸アルカリ水溶液と水酸化アルカリ水溶液とを混合して得られる。この場合の混合比率（規定換算による％表示）として、水酸化アルカリ水溶液の割合は10～40％（規定換算％）が好ましく、より好ましくは15～35％（規定換算％）である。10％未満の場合には、目的とする軸比が得られないことがあり、40％を超える場合には、粒状マグネタイトが混在してくることがある。

## 【0043】

炭酸アルカリ水溶液としては、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸アンモニウム水溶液等が使用でき、前記水酸化アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が使用できる。これらはそれぞれ単独又は必要に応じ2種以上混合して用いられる。

## 【0044】

混合アルカリ水溶液の使用量は、第一鉄塩水溶液中の全Feに対する当量比として1.3～3.5、好ましくは1.5～2.5である。1.3未満の場合には、マグネタイトが混在することがあり、3.5を超えると工業的に好ましくない。

## 【0045】

第一鉄塩水溶液と混合アルカリ水溶液との混合後の第一鉄濃度は、0.1～1.0mol/lが好ましく、より好ましくは0.2～0.8mol/lである。0.1mol/l未満の場合には、収量が少なく、工業的でない。1.0mol/lを超える場合には、粒径分布が大きくなるため好ましくない。

## 【0046】

紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応におけるpH値は、8.0～11.5が好ましく、より好ましくは8.5～11.0の範囲である。pHが8.0未満の場合には、ゲータイト粒子中に酸根が多量に含まれるようになり、洗浄によっても簡単に除去することができないので、金属磁性粒子粉末とする場合、粒子粉末同志の焼結を引き起こす場合があり、また11.5を越えるときには目的とする保磁力が得られにくい。

## 【0047】

紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応は、酸素含有ガス（例えば空気）を液中に通気する酸化反応によって行う。

## 【0048】

酸素含有ガスの空塔速度は、好ましくは0.5～3.5 cm/s、より好ましくは1.0～3.0 cm/sである。0.5 cm/s未満では酸化速度が遅いため、粒状のマグネタイト粒子粉末が混在し易く、一方、3.5 cm/sを超えると酸化速度が速すぎ、目的の粒子サイズに制御することが困難になる。なお、空塔速度とは、単位断面積（円柱反応塔の底断面積、巢板の孔径、孔数は考慮しない。）当たりの酸素含有ガスの通気量であって、単位はcm/secである。

## 【0049】

紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応における温度は、ゲータイト粒子が生成する80℃以下で行えばよい。80℃を超える場合には、紡錘状ゲータイト粒子中にマグネタイトが混在することがある。好ましくは45～55℃の範囲である。

## 【0050】

紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応において、添加するCo化合物としては、硫酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト等を使用することができる。これらは単独又は必要に応じ2種以上混合して用いられる。Co化合物の添加は、酸化反応を行う前の熟成中の第一鉄含有沈澱物を含む懸濁液に添加する。

## 【0051】

Co化合物の添加量は、最終生成物である紡錘状ゲータイト粒子粉末中の全Feに対して0.5原子%以上6原子%未満、好ましくは0.5原子%以上5原子%未満である。

## 【0052】

ゲータイト層の成長反応におけるpH値は、8.0～11.5であり、好ましくは8.5～11.0の範囲である。pHが8.0未満の場合には、ゲータイト粒子中に酸根が多量に含まれるようになり、洗浄によっても簡単に除去することができないので、金属磁性粒子粉末とする場合、粒子同志の焼結を引き起こす場合があり、また11.5を超えるとときには、目的とする粒度分布のものが得られ

ない場合がある。

【0053】

前記ゲータイト層の成長反応は、酸素含有ガス（例えば空気）を液中に通気する酸化反応によって行う。酸素含有ガスの通気の空塔速度は、前記種晶粒子の生成反応時より大きくすることが好ましい。大きくしない場合には、A1添加時に水懸濁液の粘度が上昇し、短軸方向の成長がより促進され、軸比が低下し、目的とする軸比のものが得られないことがある。但し、種晶粒子の生成反応時の空塔速度が2.0 cm/s 以上の場合はこの限りではない。

【0054】

ゲータイト層の成長反応における温度は、通常、ゲータイト粒子が生成する80℃以下の温度で行えばよい。80℃を越える場合には、ゲータイト粒子中にマグネタイトが混在することがある。好ましくは45～55℃の範囲である。

【0055】

ゲータイト層の成長反応において、添加するA1化合物としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等の酸性塩、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アルミン酸アンモニウム等のアルミン酸塩を使用することができる。これらは単独又は必要に応じ2種以上混合して用いられる。

【0056】

A1化合物の添加は、酸素含有ガスの空塔速度を種晶粒子の生成反応時の空塔速度を好ましくは大きくして通気すると同時に行うことができる。A1の添加が長時間に渡る場合は、酸化反応を進行させない意味で、窒素含有ガスに切り替えて行うことができる。尚、酸素含有ガスを通気した状態でA1化合物を分割添加したり、連続的及び間欠的に添加した場合には本発明の十分な効果が得られない。

【0057】

前記A1化合物の添加量は、最終生成物である紡錘状ゲータイト粒子中の全Feに対して10原子%を超え20原子%未満である。

【0058】

次に、本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末について述べる。



## 【0059】

本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末は、Coを全Feに対して0.5原子%以上6原子%未満、好ましくは0.5原子%以上5原子%未満含有し、Alを全Feに対して10原子%を超え20原子%未満、好ましくは10.5～18原子%含有し、また、希土類元素を全Feに対して1.5～5原子%、好ましくは2.0～4.8原子%含有し、且つAl/Coの比率が2を超え4以下、好ましくは2.10～3.90である。Co含有量、Al含有量及びAl/Co比を特定した理由は、前記ゲータイト粒子の組成を特定した理由と同様である。希土類元素が1.5原子%未満のときには、焼結防止効果が十分でなく、また金属磁性粒子粉末とする場合、サイズ分布が劣化し、磁性塗膜のSFDも悪化し、また、5原子%を超えるとときには著しい飽和磁化の減少が生じる。

## 【0060】

本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末は、平均長軸径が0.05～0.17  $\mu\text{m}$ であり、サイズ分布（標準偏差／平均長軸径）が0.22以下である。また、その形状は紡錘状であって、軸比が6を超えて10未満である。

## 【0061】

平均長軸径が0.05  $\mu\text{m}$ 未満では金属磁性粒子粉末とする場合、粒子径が小さくなり過ぎて超常磁性の領域に近くなるので飽和磁化、保磁力が低下し、更に塗料中での分散性が劣り、酸化安定性も劣化しやすくなる。一方、0.17  $\mu\text{m}$ を超えると本発明の軸比の範囲では、目的とする保磁力が得られ難く、粒子サイズが大きいために磁性塗膜の表面平滑性が低下し、それに起因して出力も向上し難くなる。

## 【0062】

またサイズ分布は小さければ小さい程良く、従って下限は特に限定されないが、工業的製造性の観点からは0.10程度が適当である。一方、0.22を超えると酸化安定性が劣化し、高密度記録化も困難となる。また軸比が6未満でも、目的とする保磁力が得られず、一方、10以上では保磁力が高くなり過ぎるか、酸化安定性が劣化する。

## 【0063】

本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末のBET比表面積は $40 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。BET比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には本発明における粒子サイズでは加熱処理工程での焼結が既に生じておいてサイズ分布が悪化し、金属磁性粒子粉末とする場合、サイズ分布が悪化し、磁性塗膜のSFDも劣化する。一方、 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると加熱還元工程での焼結防止が不十分となり、金属磁性粒子粉末のサイズ分布が悪化し、磁性塗膜のSFDも劣化する。

## 【0064】

本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末の結晶子サイズ $D_{104}$ は $100 \sim 140 \text{ \AA}$ であり、 $D_{110}$ は $200 \sim 300 \text{ \AA}$ が好ましい。結晶子サイズ比 $D_{110}/D_{104}$ は $2.0 \sim 4.0$ が好ましく、より好ましくは $2.0 \sim 3.0$ である。 $D_{110}/D_{104}$ が $2.0$ 未満のときは脱水加熱時の粒子成長が過度に起こり、短軸方向の成長と合わせて、粒度分布が悪化し、金属磁性粒子粉末とする場合、得られた金属磁性粒子粉末の保磁力が低く、分散性も劣化する。 $D_{110}/D_{104}$ が $4.0$ を超えるとときは、脱水加熱による結晶成長が不十分で、加熱還元時の形状保持効果が期待できず、保磁力が低下し、更に粒度分布も悪化する。

## 【0065】

本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末を構成する粒子は、種晶部分と中間層部分と最外層部分とから形成されており、該種晶部分及び該中間層部分にCoが存在し、当該中間層部分にのみAlが存在し、且つ該最外層部分にのみ希土類元素が存在する。

## 【0066】

前記種晶部分とは、前記ゲータイト粒子の種晶部分がそのまま変化したものであり、好ましくは、ヘマタイト粒子の中心部からFeの重量比率が $40 \sim 50$ 重量%である。また、前記中間層部分とは、前記ゲータイト粒子の表層部分がそのまま変化したものであり、好ましくは、粒子表面の希土類元素からなる最外層を除いた場合の表面からFeの重量比率が $5.0 \sim 6.0$ 重量%の部分である。

## 【0067】

本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末を構成する粒子の種晶部分及び表層部

分のC oの存在比率は、前記ゲータイト粒子の存在比率をそのまま維持している。なお、必要に応じてC oを最外層に存在させた場合はその作用が異なり、全体的な還元速度の制御あるいは最表面の酸化安定性などに作用すると考えられる。一方、前記C oは粒子内部にF e元素と同時に存在し、主に各層に存在するF eとの合金化に直接関与するものであるという点で重要と考えられる。

## 【0068】

次に、本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造法について述べる。

## 【0069】

本発明においては、加熱脱水処理に先立って焼結防止のために焼結防止剤により前記紡錘状ゲータイト粒子粉末表面を被覆処理しておく。

## 【0070】

焼結防止剤としては、希土類元素の化合物を用いる。希土類元素の化合物としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム等の1種又は2種以上の化合物が好適であり、前記希土類元素の塩化物、硫酸塩、硝酸塩等が使用できる。その処理方法は乾式又は湿式のいずれでもよく、好ましくは湿式での被覆処理である。

## 【0071】

希土類化合物の使用量は、全F eに対して好ましくは1.5～5原子%である。

## 【0072】

前記焼結防止剤等をあらかじめ被覆しておくことにより、粒子及び粒子相互間の焼結が防止され、紡錘状ゲータイト粒子粉末の粒子形状及び軸比をより一層保持継承した紡錘状ヘマタイト粒子粉末を得ることができ、これによって、前記形状等を保持継承し、個々に独立した鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末が得られやすくなる。

## 【0073】

前記焼結防止剤を被覆処理した紡錘状ゲータイト粒子粉末を、非還元性雰囲気下において650～800℃の範囲内で加熱処理を行うに際して、紡錘状ヘマタイト粒子粉末の結晶子サイズ $D_{104}$ が $D_{104}/D_{110}$ （ゲータイト）とし

て1.0～1.3の範囲になるように加熱処理することが好ましい。

【0074】

加熱処理温度が650℃未満では前記比率が1.0未満となりやすく、一方、800℃を超えると前記比率が1.3を超えやすい。尚、 $D_{104}/D_{110}$ （ゲータイト）が1.0未満のときは、金属磁性粒子粉末とする場合、粒度分布が広がり塗膜のSFDが劣化する。 $D_{104}/D_{110}$ （ゲータイト）が1.3を超えるときはヘマタイト粒子での形状破壊及び焼結が生じるため、金属磁性粒子粉末とした場合もそれを継承し粒度分布が広く、焼結体も存在し、磁性塗膜とした場合は角形比、SFDともに劣化する。

【0075】

また、 $Na_2SO_4$ 等の不純物塩の除去のために加熱処理後のヘマタイト粒子粉末を洗浄してもよい。この場合において、被覆された焼結防止剤が溶出しない条件で洗浄を行うことにより、不要な不純物の除去を行うことが好ましい。具体的には、陽イオン性不純物の除去にはpHを上げて行い、陰イオン性不純物の除去には、pHを下げることでより効率的に洗浄することができる。

【0076】

次に、本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末について述べる。

【0077】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を構成する粒子は、Cを全Feに対して0.5以上6原子%未満、好ましくは0.5以上5原子%未満含有する。また、Alを全Feに対して10を超え20原子%未満、好ましくは10.5～18原子%含有する。また、希土類元素を全Feに対して1.5～5原子%、好ましくは2.0～4.8原子%含有し、且つ $Al/C$ の比率が2を超え4以下、好ましくは2.10～3.90である。それぞれの限定の理由は紡錘状ヘマタイト粒子粉末の場合と同じである。

【0078】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は、平均長軸径が0.05～0.15 $\mu m$ であり、サイズ分布（標準偏差／平均長軸径）が0.30以

下である。また、軸比が5～9である。

【0079】

平均長軸径が0.05  $\mu\text{m}$ 未満では粒子径が小さくなり過ぎて超常磁性の領域に近くなるので飽和磁化、保磁力が低下し、更に塗料中での分散性が劣り、磁性塗膜の酸化安定性も劣化しやすくなる。一方、0.15  $\mu\text{m}$ を超える場合には目的の保磁力が得られ難く、粒子サイズが大きいために磁性塗膜の表面平滑性が低下し、それに起因して出力も向上し難くなる。

【0080】

サイズ分布は小さければ小さい程良く、従って下限は特に限定されないが、工業的製造性の観点からは0.10程度が適当である。一方、0.30を超えると酸化安定性が劣化し、また、磁性塗膜のSFDも劣化し、高密度記録化が困難となる。また軸比が5未満でも、目的とする保磁力が得られず、磁性塗膜の角形比、配向比ともに劣化する。一方、9を超えると保磁力が高くなり過ぎるか、あるいは、酸化安定性が劣化する。

【0081】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の結晶子サイズ $D_{110}$ は130～160  $\text{\AA}$ である。結晶子サイズ $D_{110}$ が130  $\text{\AA}$ 未満の場合には、磁気記録媒体にした場合に粒子性ノイズ低減の点では有利となるが、飽和磁化値が低くなりやすく、また酸化安定性も低下する。160  $\text{\AA}$ を超える場合には粒子性ノイズが増加するため好ましくない。

【0082】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末のBET比表面積は40～60  $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。比表面積が40  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満では加熱還元工程での焼結が既に生じており、磁性塗膜の角形比が向上し難く、一方、60  $\text{m}^2/\text{g}$ を超えると塗料中の粘度が高くなり過ぎ、分散し難くなるので好ましくない。

【0083】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は、保磁力 $H_c$ が111.4～143.2  $\text{kA/m}$  (1400～1800  $\text{Oe}$ )である。また、飽和磁化 $\sigma_s$ は110～160  $\text{Am}^2/\text{kg}$  (110～160  $\text{emu/g}$ )が好ましい。

【 0 0 8 4 】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は、温度 6 0 ℃、相対湿度 9 0 % の環境下における促進経時試験の 1 週間後における飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) の酸化安定性 ( $\Delta \sigma_s$ ) が絶対値として 1 0 % 以下、好ましくは 9 % 以下、着火温度が 1 3 0 ℃ 以上、好ましくは 1 3 5 ℃ 以上である。

【 0 0 8 5 】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を用いた塗膜の特性は、3 9 7 . 9 k A / m ( 5 k O e ) 磁場配向した場合に、角形比 ( $B_r / B_m$ ) は 0 . 8 4 以上が好ましく、より好ましくは 0 . 8 5 以上、配向性 (O R) は 2 . 8 以上が好ましく、より好ましくは 2 . 9 以上、保磁力分布 (S F D) は 0 . 5 3 以下が好ましく、より好ましくは 0 . 5 2 以下である。

【 0 0 8 6 】

また、2 3 8 . 7 k A / m ( 3 k O e ) 磁場配向した場合には、角形比 ( $B_r / B_m$ ) は 0 . 8 2 以上が好ましく、より好ましくは 0 . 8 3 以上、配向性 (O R) は 2 . 6 以上が好ましく、より好ましくは 2 . 7 以上、保磁力分布 (S F D) は 0 . 5 4 以下が好ましく、より好ましくは 0 . 5 3 以下である。

【 0 0 8 7 】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を用いた磁性塗膜の酸化安定性 ( $\Delta B_m$ ) は、3 9 7 . 9 k A / m ( 5 k O e ) 磁場配向の塗膜で 8 . 0 % 以下が好ましく、より好ましくは 7 . 5 % 以下である。

【 0 0 8 8 】

次に、本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の製造法について述べる。

【 0 0 8 9 】

本発明においては、前記本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末を加熱還元することによって鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を得ることができる。加熱還元の温度範囲は、4 0 0 ~ 7 0 0 ℃ が好ましい。4 0 0 ℃ 未満である場合には、還元反応の進行が遅く、長時間を要する。また、7 0 0 ℃ を越える場合に

は、還元反応が急激に進行して粒子粉末の変形と、粒子及び粒子相互間の焼結を引き起こす場合がある。

【0090】

加熱還元後の鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は、周知の方法、例えば、トルエン等の有機溶剤中に浸漬する方法、還元後の鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の雰囲気を一且不活性ガスに置換した後、不活性ガス中の酸素含有量を徐々に増加させながら最終的に空気とする方法、酸素と水蒸気を混合したガスを使用して徐々に酸化する方法等により空気中に取り出すことができる。

【0091】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0092】

各粒子粉末の平均長軸径、平均短軸径及び軸比は、いずれも電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。また、標準偏差も同時に求め、その標準偏差を平均長軸径で除した値をサイズ分布として示した。

【0093】

各粒子粉末のC<sub>o</sub>量、Al量、希土類元素量は、「誘導結合プラズマ発光分光分析装置SPS4000」（セイコー電子工業（株）製）を使用し、測定した。

【0094】

各粒子粉末の比表面積は、「モノソープMS-11」（カンタクロム（株）製）を使用し、BET法により測定した値で示した。

【0095】

各粒子粉末の結晶子サイズは、X線回折法で測定される結晶粒子の大きさを、各粒子の結晶面のそれぞれに垂直な方向における結晶粒子の厚さを表したものであり、各結晶面についての回折ピーク曲線から、下記のシェラーの式を用いて計算した値で示したものである。

【0096】

$$\text{結晶子サイズ} = K \lambda / \beta \cos \theta$$

但し、 $\beta$  = 装置に起因する機械幅を補正した真の回折ピークの半値幅（ラジア

ン単位)

$K$  = シェラー定数 (= 0.9)

$\lambda$  = X線の波長 (Cu  $K\alpha$ 線 0.1542 nm)

$\theta$  = 回折角 (各結晶面の回折ピークに対応)

【0097】

金属磁性粒子粉末の磁気特性は、「振動試料磁力計VSM-3S-15」(東英工業(株)製)を使用し、外部磁場795.8 kA/m (10 kOe)で測定した。

【0098】

金属磁性粒子粉末の着火温度は、「TG/DTA測定装置SSC5100TG/DTA22」(セイコー電子工業(株)製)を用いて測定した。

【0099】

磁性塗膜は下記成分を100 ccのポリビンに下記の割合で入れた後、ペイントシェーカー(レッドデビル社製)で8時間混合分散を行うことにより調製した磁性塗料を厚さ25  $\mu$ mのポリエチレンテレフタートフィルム上にアプリケータを用いて50  $\mu$ mの厚さに塗布し、次いで、3 kOeと5 kOeとで磁場中で乾燥させることにより得た。得られた磁性塗膜について磁気特性を測定した。

【0100】

3 mm $\phi$ スチールボール	800重量部、
鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末	100重量部、
スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂	20重量部、
シクロヘキサノン	83.3重量部、
メチルエチルケトン	83.3重量部、
トルエン	83.3重量部。

【0101】

粉体の飽和磁化値( $\sigma_s$ )の酸化安定性( $\Delta\sigma_s$ )及び磁性塗膜の飽和磁束密度( $B_m$ )の酸化安定性( $\Delta B_m$ )は、温度60℃、相対湿度90%の恒温槽に粉体又は磁性塗膜を一週間静置する促進経時試験の後、粉体の飽和磁化値及び磁性塗膜の飽和磁束密度をそれぞれ測定し、試験開始前の $\sigma_s$ 及び $B_m$ と促進経時



試験一週間後の $\sigma s'$  及び $Bm'$  との差（絶対値）を試験開始前の $\sigma s$  及び $Bm$  で除した値、即ち、 $\Delta \sigma s$ 、 $\Delta Bm$ としてそれぞれ算出した。

#### 【0102】

##### <紡錘状ゲータイト粒子粉末の製造>

炭酸ナトリウム25molと、水酸化ナトリウム水溶液を19mol（混合アルカリに対し水酸化ナトリウムは規定換算で27.5mol%に該当する。）を含む混合アルカリ水溶液30Lを気泡塔の中に投入し、窒素ガスを空塔速度2.20cm/sで通気しながら47℃に調整する。次いで $Fe^{2+}$ として20molを含む硫酸第一鉄水溶液20L（硫酸第一鉄に対し混合アルカリ水溶液は規定換算で1.725当量に該当する。）を気泡塔中に投入して1時間15分間熟成した後、 $Co^{2+}$ 0.96molを含む硫酸コバルト水溶液4L（全 $Fe$ に対し $Co$ 換算で4.8原子%に該当する。）を添加し、さらに3時間45分間熟成（ $Co$ 添加時期の全熟成時間に対する比率25%）した後、空気を空塔速度2.30cm/sで通気して $Fe^{2+}$ の酸化率40%まで酸化反応を行ってゲータイト種晶粒子を生成させた。

#### 【0103】

なお、 $Fe^{2+}$ の酸化率が40%まで酸化させたゲータイト種晶粒子を含む水懸濁液を分取し、希薄な酢酸水溶液ですばやく洗浄、濾過、水洗を行って得られたゲータイト種晶粒子について組成分析を行ったところ、 $Fe$ が54.2重量%、 $Co$ が2.42重量%であった。また、結晶子サイズ $D_{020}$ （種晶粒子）は186Å、 $D_{110}$ （種晶粒子）は101Åであった。

#### 【0104】

次いで、 $Al^{3+}$ 2.4molを含む硫酸アルミニウム水溶液1L（全 $Fe$ に対し $Al$ 換算で12.0原子%に該当する。）を3ml/sec以下の速度で添加して酸化反応を行った後、フィルタープレスで電気伝導度60 $\mu S/cm$ まで水洗を行ってプレスケーキとした。

#### 【0105】

前記ケーキの一部を常法により乾燥、粉碎を行って紡錘状ゲータイト粒子粉末を得た。得られたゲータイト粒子粉末は図1の透過型電子顕微鏡写真に示される

ように紡錘状を呈しており、平均長軸径 $0.173\mu\text{m}$ 、 $\sigma$  (標準偏差)  $0.0288\mu\text{m}$ 、サイズ分布 (標準偏差/長軸径)  $0.166$ 、平均短軸径 $0.0234\mu\text{m}$ 、軸比 $7.4$ 、BET比表面積 $175.7\text{m}^2/\text{g}$ で樹枝状粒子が全く存在していないものであり、全体粒子の結晶子サイズ $D_{020}$ は $197\text{\AA}$ 、 $D_{110}$ は $104\text{\AA}$ であり、その比率 $D_{020}/D_{110}$ は $1.89$ であった。更に、種晶粒子の結晶子サイズとの関係は、 $D_{020}/D_{020}$  (種晶粒子) が $1.06$ 、 $D_{110}/D_{110}$  (種晶粒子) が $1.03$ であった。

## 【0106】

また、Feが $51.5$ 重量%、Coが $2.61$ 重量%、Alが $2.98$ 重量%であり、ゲータイト種晶粒子との比較により、種晶部分のCo含有量は種晶部分のFeに対して $4.2$ 原子%であり、種晶部分におけるCoの存在比率は、粒子全体の全Feに対する全Coの存在比率を $100$ とした場合、 $88$ であり、また、表層部分のCoの存在比率は、 $108$ であった。なお、粒子全体としてCo含有量が全Feに対して $4.8$ 原子%、Al含有量が全Feに対して $12.0$ 原子%であった。また、Alは表層部分にのみ存在していた。

## 【0107】

## &lt;紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造&gt;

次いで、得られた紡錘状ゲータイト粒子 $1000\text{g}$  (Feとして $9.22\text{mol}$ ) を含有するプレスケーキを $40\text{L}$ の水中に十分に分散させた後、 $121.2\text{g}$ の硝酸ネオジム6水塩を含む硝酸ネオジム水溶液 $2\text{L}$  (前記ゲータイト粒子中の全Feに対しNdとして $3.0$ 原子%に該当する。) を添加し、攪拌し、次いで濃度 $25.0$ 重量%の炭酸ナトリウム水溶液を沈澱剤として添加してpH $9.5$ に調整した後、フィルタープレスで水洗し、得られたプレスケーキは圧縮成型機を用いて孔径 $4\text{mm}$ の成型板で押し出し成型して $120^\circ\text{C}$ で乾燥してNd化合物が被覆されたゲータイト粒子粉末の成型物を得た。

## 【0108】

該粒子粉末の成型物を粉砕して得られたゲータイト粒子中のCoの含有量は全Feに対して $4.8$ 原子%、Alの含有量は全Feに対して $12.0$ 原子%、Ndの含有量は全Feに対して $3.0$ 原子%であり、AlとCoの比は $\text{Al}/\text{Co}$

として2.50であった。また、Alは中間層部分にのみ存在し、Ndは最外層部分にのみ存在していた。

#### 【0109】

上記Nd化合物が被覆された紡錘状ゲータイト粒子を該粒子の $D_{110}$ の大きさに対して、得られる紡錘状ヘマタイト粒子の $D_{104}$ が $D_{104}/D_{110}$ （ゲータイト粒子）として1.0～1.3の範囲になるように、空气中760℃で加熱脱水してNd化合物からなる最外層を有する紡錘状ヘマタイト粒子からなる紡錘状ヘマタイト粒子を得た。

#### 【0110】

得られた紡錘状ヘマタイト粒子は、図2の透過型電子顕微鏡写真に示されるように紡錘状を呈しており、平均長軸径 $0.158\mu\text{m}$ 、 $\sigma$ （標準偏差） $0.0293\mu\text{m}$ 、サイズ分布（標準偏差／平均長軸径）0.185、平均短軸径 $0.0205\mu\text{m}$ 、軸比7.7、BET比表面積 $43.5\text{m}^2/\text{g}$ であり、また、該粒子中のCoの含有量は全Feに対して4.8原子%、Alの含有量は全Feに対して12.0原子%、Ndの含有量は全Feに対して3.0原子%であり、Al／Coは2.50であった。更に、結晶子サイズ $D_{104}$ は $127\text{\AA}$ であり、ゲータイト粒子の $D_{110}$ に対する比率は $D_{104}/D_{110}$ （ゲータイト粒子）として1.22であった。また、 $D_{110}$ は $270\text{\AA}$ であり、その比率 $D_{110}/D_{104}$ は2.13であった。

#### 【0111】

### <鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の製造>

次いで、得られたこのNd化合物からなる最外層を有する紡錘状ヘマタイト粒子100gを内径72mmの固定層還元装置に投入し、毎分35Lの $\text{H}_2$ ガスを通気し、還元温度480℃で加熱還元した後、窒素ガスに切り替えて65℃まで冷却した後、水蒸気を通気しながら酸素分圧を徐々に増加させて空気と同じ比率として粒子表面に安定な酸化被膜を形成した。

#### 【0112】

得られた鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、図3の透過型電子顕微鏡写真に示されるように紡錘状を呈しており、平均長軸径が $0.122\mu\text{m}$ 、 $\sigma$ （標準

偏差)が $0.0324\mu\text{m}$ 、サイズ分布(標準偏差/長軸径)が $0.266$ 、平均短軸径が $0.0175\mu\text{m}$ 、軸比が $7.0$ 、BET比表面積が $51.7\text{m}^2/\text{g}$ 、結晶子サイズ $D_{110}$ が $145\text{\AA}$ の粒子からなり、粒度が均斉で樹枝状粒子の少ないものであった。また、該粒子中のCoの含有量は全Feに対して $4.8$ 原子%、Alの含有量は全Feに対して $12.0$ 原子%、Ndの含有量は全Feに対して $3.0$ 原子%であり、Al/Coの比率は $2.50$ であった。

## 【0113】

また、この紡錘状金属磁性粒子の磁気特性は、保磁力 $H_c$ が $131.5\text{kA/m}$ ( $1653\text{Oe}$ )であり、飽和磁化 $\sigma_s$ が $130.0\text{Am}^2/\text{kg}$ ( $130.0\text{emu/g}$ )、角形比( $\sigma_r/\sigma_s$ )が $0.487$ 、飽和磁化の酸化安定性 $\Delta\sigma_s$ が絶対値として $7.1\%$ (実測値 $-7.1\%$ )であり、着火温度が $135^\circ\text{C}$ であった。

## 【0114】

また、シート特性は、配向磁場 $397.9\text{kA/m}$ ( $5\text{kOe}$ )の場合は、シート $H_c$ が $131.0\text{kA/m}$ ( $1646\text{Oe}$ )、シート角形比( $B_r/B_m$ )が $0.852$ 、シートORが $3.22$ 、シートSFDが $0.489$ 、 $\Delta B_m$ が $5.4\%$ (実測値 $-5.4\%$ )であった。また、配向磁場 $238.7\text{kA/m}$ ( $3\text{kOe}$ )の場合は、シート $H_c$ が $1639\text{Oe}$ 、シート角形比( $B_r/B_m$ )が $0.842$ 、シートORが $3.10$ 、シートSFDが $0.498$ 、 $\Delta B_m$ が $5.6\%$ (実測値 $-5.6\%$ )であった。

## 【0115】

## 【作用】

本発明において最も重要な点は、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末中のCo含有量、Al含有量及びAl/Co比を特定することによって、微粒子であるにもかかわらず、適度な保磁力を有すると共に、分散性及び酸化安定性が良好であって、しかも優れた保磁力分布を有する鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子が得られるという事実である。

## 【0116】

従来、磁気特性及び酸化安定性に優れた鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を

得るために、出発原料である紡錘状ゲータイト粒子に種々の金属塩の添加が試みられてきた。そのなかでもCoは、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末としたときに鉄と固溶して、磁化を大きくし、保磁力Hcを高め、更に酸化安定性を向上させる働きがあることが知られている。そこで、金属磁性粒子中に多量のコバルトを含有させることによって磁気特性及び酸化安定性の向上が試みられてきた。

## 【0117】

本発明においては、全Feに対するCo含有量及びAl含有量を特定し、特にAl/Co比を2を超えて4以下に制御することによって、Co含有量を少なくしても、微粒子でありながら酸化安定性を低下させることなく、適度な保磁力を有し、分散性が良好な金属磁性粒子粉末を得ることができたものと考えている。なお、コバルト含有量を低減させることによって経済性も満足させることができる。

## 【0118】

また、本発明においては、紡錘状ゲータイト生成反応においてCoを熟成時期に添加する場合、その添加時期を全熟成時間の1/2以内にCoを添加し、酸化反応40～50%に制御することにより、得られる紡錘状ゲータイト粒子の短軸径を大きくし、軸比も比較的低下させることができ、更に、この紡錘状ゲータイト粒子を出発材料とする金属磁性粒子を用いて磁性塗膜とした場合、その角形比、配向性が飛躍的に向上することを見出した。

## 【0119】

出発材料である紡錘状ゲータイト粒子の軸比が比較的小さいのにも関わらず、磁性塗膜の角形比、配向性が優れている理由としては、Coを添加したときの反応条件を制御することによって、紡錘状ゲータイト粒子の種晶粒子の各結晶面( $D_{020}$ ,  $D_{110}$ )の成長性に対して、表層粒子を形成した後の各結晶面の成長性が異なり、また、その $D_{020}/D_{110}$ が1.8～2.4であることに加えて、軸比が比較的小さいことに起因して、金属磁性粒子とする際の加熱処理及び加熱還元での焼結防止性が非常に優れ、形状破壊が効果的に抑制されたとものと考えている。

## 【0120】

また、焼結防止性能の観点から、加熱還元の前加熱処理において、出発材料である紡錘状ゲータイト粒子の $D_{110}$ 面の結晶子サイズと得られる紡錘状ヘマタイト粒子の $D_{104}$ 面の結晶子サイズとの関係が $D_{104}/D_{110}$ （ゲータイト）として1.0～1.3の範囲内である場合には、紡錘状金属磁性粒子とし、これを用いて磁性塗膜とした場合、高角形比、高配向性、低保磁力分布を示す。

### 【0121】

紡錘状ゲータイト粒子から紡錘状ヘマタイト粒子への特定の結晶面の成長比率を規定することによって、塗膜での高角形比、高配向性、低保磁力分布を示す理由としては、得られた紡錘状ヘマタイト粒子は特定の結晶子サイズ比率（ $D_{110}/D_{104}$ が2.0～4.0）を有していることに加えて、加熱処理における紡錘状ヘマタイト粒子の結晶成長が還元速度を適度に制御でき得る結晶子サイズであり、還元時の焼結防止を効果的に行うとともに、形骸粒子を超えて必要以上に過度に成長していない範囲にあるため、加熱処理での焼結及び形状破壊が非常に少なくなったと考えている。

### 【0122】

#### 【実施例】

次に、実施例並びに比較例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、これらは本発明の範囲を何ら制限するものではない。

### 【0123】

実施例1～4、比較例1～3：

#### ＜紡錘状ゲータイト粒子粉末の製造＞

紡錘状ゲータイト粒子粉末の生成条件、即ちゲータイト種晶粒子生成反応の条件及び成長反応の条件を表1及び表2に示すように種々変化させた以外は、前記本発明の実施の形態と同様にして紡錘状ゲータイト粒子粉末を得た。得られた紡錘状ゲータイト粒子粉末の諸特性を表3に示す。なお、表1中のアルカリ比は（ $1/2$ 水酸化アルカリ）／（全アルカリ）（但し、全アルカリ＝ $1/2$ 水酸化アルカリ＋炭酸アルカリ）として算出し、また、当量比は（全アルカリ）／（ $Fe^{2+}$ ）（但し、全アルカリ＝ $1/2$ 水酸化アルカリ＋炭酸アルカリ）として算出

した。

【0124】

【表1】

実施例 及び 比較例	ゲート粒子の生成																	
	ゲート粒子の生成反応																	
	混合アルカリ水溶液					第一鉄塩水溶液		当量比		蒸成		コバルト化合物		空気透過				
	炭酸アルカリ水溶液		水酸化アルカリ水溶液		アルカリ比 (mol%)	使用量 (mol)	種類	使用量 (mol)	種類	時間 (hr)	温度 (℃)	種類	添加量 Co/Fe (atom%)	添加時期 蒸成開始後 (hr)	Co添加時期 /全蒸成時間 (%)	空気透過 速度 (cm <sup>3</sup> /h)	温度	
	種類	使用量 (mol)	種類	使用量 (mol)														
実施例1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	NaOH	18	27.5	FeSO <sub>4</sub>	20	1.725	5	48	5	2.30	CoSO <sub>4</sub>	3.5	1.50	30	2.40	48
実施例2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	NaOH	18	27.5	FeSO <sub>4</sub>	20	1.725	5	48	5	2.10	CoSO <sub>4</sub>	3.0	1.00	20	2.20	48
実施例3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	NaOH	18	27.5	FeSO <sub>4</sub>	20	1.725	5	44	5	2.30	CoSO <sub>4</sub>	4.5	2.25	45	2.80	44
実施例4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	NaOH	18	27.5	FeSO <sub>4</sub>	20	1.725	5	45	5	2.20	CoSO <sub>4</sub>	4.0	1.75	35	2.45	45
比較例1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	NaOH	18	27.5	FeSO <sub>4</sub>	20	1.725	5	47	5	2.20	CoSO <sub>4</sub>	4.5	3.00	60	2.40	47
比較例2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	NaOH	18	27.5	FeSO <sub>4</sub>	20	1.725	5	48	5	2.30	CoSO <sub>4</sub>	3.5	1.50	30	2.40	48
比較例3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	NaOH	18	27.5	FeSO <sub>4</sub>	20	1.725	5	47	5	2.20	CoSO <sub>4</sub>	4.5	1.25	25	2.40	47

【0125】

【表 2】

実施例 及び 比較例	ゲート電極の生成反応			
	種晶粒子の成長反応			
	アルミニウム化合物			空気通気 空場速度 (cm/s)
	種類	添加量 Al/Fe (atom%)	添加時期 Fe2+酸化率 (%)	
実施例 1	硫酸Al	10.5	40	2.40
実施例 2	硫酸Al	11.0	40	2.20
実施例 3	硫酸Al	14.4	40	2.60
実施例 4	硫酸Al	12.0	40	2.45
比較例 1	硫酸Al	13.0	40	2.40
比較例 2	硫酸Al	5.0	40	2.40
比較例 3	硫酸Al	21.0	40	2.40

【0 1 2 6】



【表 3】

実施例 及び 比較例	ゲータイト粒子粉末の諸特性																		
	形状	平均 長軸径 ( $\mu\text{m}$ )	標準 偏差 $\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	サイズ 分布 $\sigma/I$	平均 短軸径 ( $\mu\text{m}$ )	軸比	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	粒子全体の組成			結晶子サイズ								
								Co含有量 (atom%)	Al含有量 (atom%)	Al/Co ( $\text{AU/Fe}$ )	AU/Oo	結晶子の組成子		全体粒子の組成子		結晶子サイズ比率			
												D020( $\text{\AA}$ )	D110( $\text{\AA}$ )	D020 ( $\text{\AA}$ )	D110 ( $\text{\AA}$ )	D020 ( $\text{\AA}$ )	D110 ( $\text{\AA}$ )	D020 /D110	D020 /D1100
実施例1	紡錘状	0.151	0.0239	0.158	0.0213	7.1	179.8	3.5	10.5	3.00	(-)	D020( $\text{\AA}$ )	D110( $\text{\AA}$ )	D020 ( $\text{\AA}$ )	D110 ( $\text{\AA}$ )	D020 /D0200	D110 /D1100		
実施例2	紡錘状	0.179	0.0294	0.164	0.0208	8.8	181.8	3.0	11.0	3.87	191	104	212	107	1.98	1.11	1.03		
実施例3	紡錘状	0.088	0.0134	0.151	0.0144	6.2	187.4	4.5	14.4	3.20	170	92	188	98	1.96	1.11	1.04		
実施例4	紡錘状	0.132	0.0207	0.157	0.0184	6.8	189.2	4.0	12.0	3.00	176	95	191	98	1.95	1.09	1.03		
比較例1	紡錘状	0.081	0.0080	0.148	0.0127	4.8	202.9	4.5	13.0	2.88	180	82	185	93	1.77	1.03	1.13		
比較例2	紡錘状	0.148	0.0240	0.161	0.0204	7.3	183.4	3.5	5.0	1.43	181	101	197	102	1.93	1.09	1.01		
比較例3	紡錘状	0.171	0.0398	0.208	0.0241	7.1	205.6	4.5	21.0	4.67	188	102	195	102	1.91	1.04	1.00		

【0127】

実施例 5～8、比較例 4～10：

## ＜紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造＞

上記実施例 1～4 及び比較例 1～3 で得られた紡錘状ゲータイト粒子粉末を用い、焼結防止処理に用いる被覆物の種類及び添加量、加熱脱水温度、その後の加熱処理の温度を種々変化させた以外は、実施の形態と同様にして紡錘状ヘマタイト粒子粉末を得た。その製造条件を表 4 に、得られたヘマタイト粒子粉末の諸特性を表 5 に示す。

【0128】

【表4】

実施例 及び 比較例	ヘマタイトの製造条件				
	使用した ゲータイト	焼結防止		加熱処理	
		処理剤 希土類化合物 種類	添加量 (Re/Fe) (atom%)	加熱温度 (°C)	雰囲気
実施例5	実施例1	硝酸ネオジム	3.5	750	空気
実施例6	実施例2	硝酸イットリウム	2.0	740	空気
実施例7	実施例3	硝酸イットリウム	4.8	680	空気
実施例8	実施例4	硝酸ネオジム	4.0	710	空気
比較例4	比較例1	硝酸イットリウム	4.8	680	空気
比較例5	比較例2	硝酸ネオジム	3.5	750	空気
比較例6	比較例3	硝酸ネオジム	3.0	750	空気
比較例7	実施例1	硝酸ネオジム	1.0	730	空気
比較例8	実施例2	硝酸イットリウム	6.5	740	空気
比較例9	実施例4	硝酸ネオジム	4.0	330	空気
比較例10	実施例4	硝酸ネオジム	4.0	850	空気

【0129】

【表 5】

実施例 及び 比較例	ヘマタイト粒子粉末の特性															
	形状	平均 長軸径 ( $\mu\text{m}$ )	標準 偏差 $\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	サイズ 分布 $\sigma/\bar{x}$	平均 短軸径 ( $\mu\text{m}$ )	軸比	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	粒子全体の組成				結晶子		結晶子 サイズ 比率 D110/ D104 (A)	ゲータイト ヘマタイト 結晶子 サイズ比率 D104/ D110(G)	
								Co含有量 (atom%)	Al含有量 (atom%)	Al/Fe 比率	希土類元素 含有量 Re/Fe (atom%)	Al/Co 元素 比率	D110			D104
実施例 5	紡錘状	0.137	0.0240	0.175	0.0165	7.4	44.8	3.5	10.3	3.5	3.00	125	275	2.20	101	1.24
実施例 6	紡錘状	0.165	0.0288	0.181	0.0165	8.9	42.0	3.0	11.0	2.0	3.67	131	268	2.20	107	1.22
実施例 7	紡錘状	0.082	0.0135	0.165	0.0126	6.5	55.8	4.5	14.4	4.8	3.20	118	263	2.23	86	1.23
実施例 8	紡錘状	0.120	0.0205	0.171	0.0169	7.1	48.9	4.0	12.0	4.0	3.00	122	266	2.18	88	1.24
比較例 4	紡錘状	0.054	0.0088	0.181	0.0110	4.9	54.1	4.5	13.0	4.8	2.89	116	229	1.97	93	1.25
比較例 5	紡錘状	0.133	0.0313	0.235	0.0183	6.9	37.1	3.5	5.0	3.5	1.43	153	296	1.93	102	1.50
比較例 6	紡錘状	0.157	0.0316	0.201	0.0201	7.8	70.3	4.5	21.0	3.0	4.87	110	215	1.95	102	1.08
比較例 7	紡錘状	0.133	0.0285	0.222	0.0215	6.2	33.0	3.5	10.3	1.0	3.00	153	290	1.80	101	1.51
比較例 8	紡錘状	0.168	0.0288	0.176	0.0183	9.2	55.6	3.0	11.0	6.3	3.67	116	230	1.98	107	1.08
比較例 9	紡錘状	0.122	0.0206	0.169	0.0169	7.2	123.3	4.0	12.0	4.0	3.00	90	203	4.06	98	0.51
比較例 10	紡錘状	0.118	0.0268	0.228	0.0174	6.8	38.4	4.0	12.0	4.0	3.00	154	285	1.92	88	1.57

【 0 1 3 0 】

実施例 9 ～ 1 2、比較例 1 1 ～ 1 7：

## ＜紡錘状金属磁性粒子粉末の製造＞

加熱還元温度を種々変化させた以外は前記発明の実施の形態と同様にして金属磁性粒子粉末を得た。このときの製造条件及び得られた金属磁性粒子粉末の諸特性を表 6 及び表 7 に、得られた金属磁性粒子粉末を用いた製造したシートの諸特性を表 8 に示した。

【 0 1 3 1 】

【表6】

実施例 及び 比較例	加熱還元		鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の特性										
	ヘマトイトの 種類	還元 温度 (°C)	平均 長軸径 l ( $\mu\text{m}$ )	標準 偏差 $\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	サイズ 分布 $\sigma/l$	平均 短軸径 ( $\mu\text{m}$ )	細比	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	結晶子 サイズ (Å)	Co 含有量 Co/Fe ( $\text{at.}\%$ )	Al 含有量 Al/Fe ( $\text{at.}\%$ )	希土類 元素 含有量 Re/Fe ( $\text{at.}\%$ )	Al/Co 元素 比率
比較例	実施例 9	480	0.105	0.0267	0.254	0.0154	6.8	50.3	143	3.5	10.3	3.5	3.00
	実施例 10	480	0.128	0.0339	0.265	0.0164	7.8	48.9	152	3.0	11.0	2.0	3.67
	実施例 11	420	0.083	0.0150	0.238	0.0102	6.2	58.7	135	4.3	14.4	4.8	3.20
	実施例 12	440	0.092	0.0224	0.243	0.0142	6.5	53.5	141	4.0	12.0	4.0	3.00
	比較例 11	420	0.045	0.0100	0.232	0.0100	4.5	53.9	129	4.3	13.0	4.8	2.89
	比較例 12	480	0.100	0.0328	0.328	0.0184	6.1	38.6	168	3.5	5.0	3.5	1.43
	比較例 13	480	0.126	0.0383	0.304	0.0173	7.3	63.7	127	4.3	21.0	3.0	4.87
	比較例 14	420	0.088	0.0309	0.315	0.0169	5.8	34.4	162	3.3	10.3	1.0	3.00
	比較例 15	500	0.132	0.0366	0.277	0.0157	8.4	53.8	129	3.0	11.0	6.5	3.67
	比較例 16	440	0.080	0.0277	0.308	0.0143	8.3	39.8	184	4.0	12.0	4.0	3.00
	比較例 17	440	0.081	0.0274	0.301	0.0147	8.2	38.6	181	4.0	12.0	4.0	3.00

【0132】

【表7】

実施例 及び 比較例	鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の特性						
	保磁力 (Hc)		飽和磁化		角形比 $\sigma_l/\sigma_s$	$\Delta\sigma_s$ (%)	着火温度 (°C)
	(kA/m)	(Oe)	(Am <sup>2</sup> /kg)	(emu/g)			
実施例9	137.0	1721	128.6	128.6	0.490	6.9	137
実施例10	126.5	1590	132.2	132.2	0.488	6.0	141
実施例11	143.1	1788	129.0	129.0	0.494	6.5	139
実施例12	138.7	1743	127.5	127.5	0.488	6.2	143
比較例11	145.6	1830	123.5	123.5	0.483	11.2	122
比較例12	128.1	1610	138.9	138.9	0.481	10.5	126
比較例13	122.5	1540	122.0	122.0	0.488	11.0	124
比較例14	128.2	1611	137.9	137.9	0.482	8.9	133
比較例15	130.5	1640	126.1	126.1	0.489	10.2	127
比較例16	110.5	1389	144.4	144.4	0.476	9.7	129
比較例17	113.6	1428	139.8	139.8	0.478	8.9	131

【0133】

【表 8】

実施例 及び 比較例	磁性塗膜特性 (配向磁場0.0a)						磁性塗膜特性 (配向磁場3.0a)					
	保磁力 H <sub>0</sub>			角形比 Br/B <sub>m</sub>			保磁力 H <sub>0</sub>			角形比 Br/B <sub>m</sub>		
	Q <sub>A</sub> /m			(O <sub>a</sub> )			Q <sub>A</sub> /m			(O <sub>a</sub> )		
	ΔB <sub>m</sub>	SFD	OR	ΔB <sub>m</sub>	SFD	OR	ΔB <sub>m</sub>	SFD	OR	ΔB <sub>m</sub>	SFD	OR
実施例 9	138.1	1710	0.850	3.18	0.498	5.3	135.8	1704	0.841	3.02	0.507	5.4
実施例 10	124.9	1570	0.854	3.30	0.488	4.7	124.2	1561	0.850	3.22	0.498	4.9
実施例 11	142.8	1785	0.846	2.99	0.492	5.1	142.3	1788	0.832	2.81	0.507	5.4
実施例 12	138.1	1738	0.846	3.05	0.495	4.8	138.9	1720	0.839	2.99	0.509	5.1
比較例 11	145.8	1822	0.833	2.77	0.537	9.2	143.3	1801	0.816	2.49	0.555	9.4
比較例 12	128.5	1590	0.838	2.78	0.544	8.9	125.4	1576	0.819	2.52	0.587	9.3
比較例 13	119.8	1503	0.830	2.65	0.587	9.1	118.5	1489	0.814	2.45	0.571	9.4
比較例 14	124.8	1588	0.833	2.65	0.584	7.8	123.4	1551	0.816	2.46	0.585	8.1
比較例 15	128.7	1630	0.842	3.01	0.521	9.5	128.3	1612	0.824	2.78	0.538	9.7
比較例 16	108.3	1361	0.824	2.45	0.588	8.8	105.8	1320	0.802	2.11	0.602	8.9
比較例 17	111.5	1401	0.828	2.52	0.571	7.8	110.2	1385	0.810	2.20	0.598	8.2

【0134】

## 【発明の効果】

本発明に係る鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、微粒子、殊に平均長軸径が0.05～0.18 μmであるにもかかわらず、適度な保磁力及び優れた酸化安定性を有すると共に、分散性が良好であって、しかも優れた保磁力分布を有するので、磁気記録媒体用として好適である。

【0135】

本発明に係る鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、微粒子であって、分散性が良好で、優れた保磁力分布を有しているので、該金属磁性粒子粉末を用いた磁気記録媒体は、高画像画質、高出力特性及び記録の信頼性に優れている。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 発明の実施の形態で得られた紡錘状ゲータイト粒子の粒子形状を

示す透過型電子顕微鏡写真（3 0 0 0 0 倍）である。

【図 2】 発明の実施の形態で得られた紡錘状ヘマタイト粒子粉末の粒子形状を示す透過型電子顕微鏡写真（3 0 0 0 0 倍）である。

【図 3】 発明の実施の形態で得られた紡錘状金属磁性粒子粉末の粒子形状を示す透過型電子顕微鏡写真（3 0 0 0 0 倍）である。

【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【図3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微粒子でありながら、適度な保磁力を有し、分散性及び酸化安定性が良好である紡錘状金属磁性粒子粉末、その出発原料であるゲータイト粒子粉末及び紡錘状ヘマタイト粒子粉末を提供する。

【解決手段】 0.5以上6原子%未満のCo、10を超えて20原子%未満のAlを含有し、且つ、Al/Co比が2を超えて4以下である紡錘状ゲータイト粒子粉末は、混合アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを反応させて得られる第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液を熟成後、酸化反応によって紡錘状ゲータイト種晶粒子を生成させ、種晶粒子を含む水懸濁液中に酸素含有ガスを通気して種晶粒子表面上にゲータイト層を成長させて紡錘状ゲータイト粒子を生成させるにあたり、生成時、全熟成期間の1/2以内の時期にCo化合物を添加し酸化反応を全Fe<sup>2+</sup>の40～50%の範囲で行い、次いでAl化合物を添加することにより得られる。

特2000-177377

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-177377
受付番号	50000735103
書類名	特許願
担当官	喜多川 哲次 1804
作成日	平成12年 6月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 6月13日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000166443]

1. 変更年月日	2000年 4月17日
[変更理由]	住所変更
住 所	広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号
氏 名	戸田工業株式会社